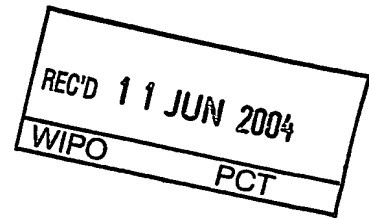


30 APR. 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 21 107.1

Anmeldetag:

09. Mai 2003

Anmelder/Inhaber:

Cognis Deutschland GmbH & Co KG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines Benzoessäureesters

IPC:

C 07 C, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

Patentanmeldung

C 2774

Verfahren zur Herstellung eines Benzoessäureesters

18.02.2003

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Benzoessäureesters durch Umsetzung einer Benzoessäure-Komponente mit Alkohol in Gegenwart eines Katalysators. Die Erfindung eignet sich besonders zur Herstellung von Fettsäureestern der Benzoessäure, die beispielsweise als Grundstoffe in Kosmetika eingesetzt werden.

Stand der Technik

Derartige Benzoessäureester werden beispielsweise in den US-Patenten 4,275,222 und 4,791,097 beschrieben. Als Katalysator für die Umsetzung der Benzoessäure mit dem entsprechenden Alkohol wird entweder Methansulfonsäure oder Zinnoxalat verwendet. Nach der Veresterungsreaktion muss das erhaltene Produkt zur Reinigung mehrfach gewaschen werden. Die Umsetzungen sind daher insgesamt relativ aufwändig, und die Ausbeute ist nicht zufriedenstellend.

Es bestand daher ein Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von Benzoessäureestern, welches einfach durchzuführen ist und ohne zusätzliche Aufarbeitungs- oder Reinigungsschritte zu hoch reinen Produkten führt, welche sich unter anderem in kosmetischen Zubereitungen verwenden lassen.

Aufgabe der Erfindung ist es entsprechend, ein solches Verfahren anzugeben.

Beschreibung der Erfindung

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt mit dem Verfahren gemäß Anspruch 1. Bevorzugte Verfahrensvarianten sind in den Unteransprüchen beschrieben.

In ihrem breitesten Aspekt betrifft die Erfindung also ein Verfahren zur Herstellung eines Benzoesäureesters durch Umsetzung einer Benzoesäure-Komponente, die aus Benzoesäure oder einem Benzoesäureester ausgewählt ist, mit Alkohol in Gegenwart eines Katalysators, der erfindungsgemäß eine Kombination von Zinn-(II)-oxid und einer Phosphor-(I)-Verbindung ist. Erfindungsgemäß bevorzugte Phosphor-(I)-Verbindungen sind Phosphor-(I)-Säure (d.h. Phosphinsäure, unterphosphorige Säure) oder Salze der Phosphor-(I)-Säure (Phosphinate, Hypophosphite).

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator führt zu hohen Umsetzungsraten und hohen Ausbeuten an sehr reinem Endprodukt. Nach dem Ausfällen und Abtrennen des Katalysators kann der erhaltene Benzoesäureester in der Regel ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte zeichnen sich durch niedrige Säurezahlen, wasserklare Farben und schwachen Eigengeruch aus. Sie eignen sich daher vorzüglich zum Einsatz in kosmetischen Zubereitungen.

Der Alkohol, der im erfindungsgemäßen Veresterungsverfahren eingesetzt werden kann, ist nicht besonders beschränkt. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch zur Veresterung von Fettalkoholen oder Hydroxyfettalkoholen eingesetzt. Hier können sowohl natürliche als auch synthetische Fettalkohole Verwendung finden. Die Alkohole können gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein. Bevorzugt sind Alkohole mit einer Kettenlänge von 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere 8 bis 18 und besonders bevorzugt 12 bis 15 Kohlenstoffatomen. Auch Mischungen mehrerer dieser Alkohole können eingesetzt werden. Geeignete Alkoholgemische sind beispielsweise unter der Marke Neodol® von der Shell Chemical Company, Houston, Texas, im Handel erhältlich.

Bevorzugte Alkohole des erfindungsgemäßen Veresterungsverfahrens sind lineare primäre Alkohole. Auch ethoxylierte und/oder propoxylierte Fettalkohole oder auch Glykole wie Propylenglykol oder Dipropylenglykol können im Verfahren eingesetzt werden.

Üblicherweise wird der Alkohol im Überschuss zur Benzoesäure-Komponente eingesetzt. Geeignet ist beispielsweise ein molarer Überschuss von 10 bis 30 % des Alkohols über die Benzoesäure-Komponente.

Als bevorzugte Benzoessäure-Komponente der Erfindung wird Benzoessäure selbst eingesetzt. Es ist jedoch ebenfalls möglich, einen Benzoessäureester in einer Umesterungsreaktion einzusetzen. Vorteilhaft werden Ester der Benzoessäure mit niederen Alkoholen eingesetzt, die sich bei der Veresterung aus der Reaktionsmischung, gegebenenfalls bei reduziertem Druck, abdestillieren lassen. Bevorzugt wird daher der Methylester der Benzoessäure eingesetzt.

Besonders gute Ergebnisse bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden erzielt, wenn die Umsetzung der Benzoessäure-Komponente mit Alkohol zunächst in einem ersten Schritt, nachfolgend als Schritt (A) bezeichnet, bei Normaldruck unter Erwärmung erfolgt. Die Umsetzung unter Normaldruck verhindert, dass die Benzoessäure-Komponente aus der Reaktionsmischung absublimiert. Damit würde das Edukt für die Veresterung nicht zur Verfügung stehen und zu einer reduzierten Ausbeute führen. Mit fortschreitender Umsetzung der Benzoessäure-Komponente nimmt die Gefahr, dass Ausgangsmaterial durch Sublimieren verloren geht, zunehmend ab. In einem fortgeschrittenen Stadium der Veresterung kann deshalb in einem zweiten Schritt, nachfolgend als Schritt (B) bezeichnet, die Veresterung bei erhöhter Temperatur unter reduziertem Druck fortgesetzt werden. Schritt (B) führt zur Vervollständigung der Veresterungsreaktion. Ist die Umsetzung weitgehend abgeschlossen, wird in einem nachfolgenden Schritt (C) die Veresterungsreaktion im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur beendet. In diesem Schritt (C) wird die Veresterung der Benzoessäure-Komponente mit Alkohol praktisch vollständig abgeschlossen, und der überschüssige Alkohol wird aus der Reaktionsmischung destillativ entfernt. Der zurückgewonnene Alkohol kann in einer nachfolgenden Umsetzung wieder eingesetzt werden.

Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, zu Beginn des Schritts (A) zunächst die Benzoessäure-Komponente, Alkohol und Phosphor-(I)-Verbindung vorzulegen, mit der Erwärmung zu beginnen und erst anschließen zumindest einen Teil des Zinn-(II)-oxids zuzugeben. Bevorzugt folgt die Zugabe des Zinn-(II)-oxids, bevor die Umsetzungstemperatur der Reaktionsmischung erreicht ist. Beispielsweise kann die Zugabe des Zinn-(II)-oxids erfolgen, wenn die Temperatur zwischen zwei Dritteln der Umsetzungstemperatur und der Umsetzungstemperatur der Veresterung liegt. Ein geeigneter Temperaturbereich für die Zugabe liegt beispielsweise zwischen 150 und 190 °C, insbesondere bei etwa 170 °C. Anschließend wird auf die Umsetzungstemperatur der Veresterung weiter erwärmt.

Die Umsetzung in Schritt (A) wird zweckmäßig so lange fortgesetzt, bis der Restgehalt der Benzoessäure-Komponente in der Reaktionsmischung auf kleiner/gleich 5 % zurückgegangen ist. Wird als

Benzoessäure-Komponente Benzoessäure selbst eingesetzt, kann der Endzeitpunkt der Umsetzung nach Schritt (A) auch anhand der Säurezahl ermittelt werden. Zweckmäßig wird die Umsetzung in Schritt (A) abgeschlossen, wenn die Säurezahl kleiner als 25 ist. Dies entspricht etwa einem Restsäuregehalt von kleiner/gleich 5 %. Anschließend wird die Veresterung nach Schritt (B) fortgesetzt, d.h. unter reduziertem Druck.

Schritt (B) dient der Veresterung der Restmenge an Benzoessäure-Komponente. Der Druck im Reaktionsgefäß wird dabei zweckmäßig so eingestellt, dass bei der gewählten Umsetzungstemperatur hinreichend gebildetes Wasser oder gebildeter Alkohol (Methanol im Falle von Benzoessäuremethylester als Edukt) aus der Reaktionsmischung abdestilliert, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verlagern. Das Vakuum sollte jedoch möglichst nicht so groß sein, dass größere Mengen an Benzoessäure-Komponente aus der Reaktionsmischung abgezogen werden. Ein Vakuum im Bereich von etwa 200 mbar hat sich als geeignet erwiesen.

Wenn in Schritt (A) zunächst nur ein Teil des Zinn-(II)-oxids zugegeben wurde, wird nun die restliche Menge dieser Katalysatorkomponente zugefügt. Die erneute Zugabe des Zinnoxids in Schritt (B) ist für eine möglichst vollständige Veresterung von Vorteil. Zweckmäßig wird die Umsetzung in Schritt (B) fortgesetzt, bis der Restgehalt der Benzoessäure-Komponente im Reaktionsgemisch auf nicht mehr als 1 % gesunken ist.

Im Anschluss an Schritt (B) wird die Veresterungsreaktion im Hochvakuum in Schritt (C) beendet. Der Unterdruck im Reaktionsgefäß wird dabei so stark erhöht, dass Wasser im Fall der Benzoessäure oder niederer Alkohol im Fall eines Benzoessäureesters als Ausgangsprodukt aus der Reaktionsmischung praktisch vollständig entfernt wird. Währenddessen wird auch die Veresterung der Benzoessäure-Komponente vervollständigt, so dass am Ende von Schritt (C) die Säurezahl im Reaktor üblicherweise unter 0,3 liegt und entsprechend der Restgehalt an Benzoessäure-Komponente im Reaktionsgemisch auf kleiner/gleich 0,1 % abgesunken ist. Das heißt, die Veresterungsreaktion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren läuft praktisch vollständig und im Wesentlichen ohne Verluste an Benzoessäure-Komponente ab.

Im Anschluss an Schritt (C) des erfindungsgemäßen Veresterungsverfahrens lässt man die Reaktionsmischung abkühlen, und der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator wird ausgefällt. Hierfür eignet sich insbesondere die Zugabe von Phosphorsäure. Anschließend wird der ausgefällte Kataly-

sator abfiltriert. Der erhaltene Benzoessäureester ist wasserklar, besitzt eine sehr niedrige Säurezahl und einen schwachen Eigengeruch. Er kann ohne weitere Reinigungs- oder Aufbereitungsschritte verwendet und beispielsweise wie erhalten in Zubereitungen für kosmetische Anwendungen eingesetzt werden.

Die Menge an Katalysator, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, richtet sich nach den bei der Veresterung eingesetzten Ausgangskomponenten. Die für die jeweilige Veresterungsreaktion optimale Menge kann vom Fachmann ohne weiteres festgestellt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die Menge an Zinn-(II)-oxid zwischen 0,01 und 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,03 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Benzoessäure-Komponente, betragen. Die Menge an Phosphor-(I)-Verbindung liegt vorzugsweise zwischen 0,02 und 1 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,07 und 0,3 Gew.-%, erneut bezogen auf die Menge an eingesetzter Benzoessäure-Komponente.

Wie bereits erwähnt, kann das Zinn-(II)-oxid der Reaktionsmischung in mehreren Etappen zugefügt werden. Als vorteilhaft hat es sich dabei erwiesen, einen Großteil der Zinnoxid-Menge in Schritt (A) zuzufügen, wobei sich Mengen zwischen 60 und 95%, insbesondere zwischen 75 und 90%, der Gesamtmenge des Zinnoxids als zweckmäßig erwiesen haben. Die restliche Menge wird in Schritt (B) zugegeben.

Auch die Umsetzungstemperaturen hängen wesentlich von den eingesetzten Ausgangsmaterialien ab. Für die Fettalkohole oder Fettalkohol-Derivate, die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt verestert werden, liegen die Umsetzungstemperaturen in der Regel zwischen 150 und 290 °C. Besonders bevorzugt ist ein Temperaturbereich zwischen 200 und 240 °C. Nach dem Aufwärmen der Reaktionsmischung in Schritt (A) kann die Temperatur im weiteren Verlauf der Veresterungsreaktion im Wesentlichen konstant bleiben. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass sich die Temperatur in den Schritten (A), (B) und (C) voneinander unterscheidet. Beispielsweise kann die Reaktionstemperatur im Verlauf der Veresterungsreaktion gesteigert werden, um eine möglichst vollständige Umsetzung der Benzoessäure-Komponente mit dem Alkohol zu erreichen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Das erfindungsgemäß Veresterungsverfahren liefert Benzoessäureester, die sich als Grundstoffe in kosmetischen Zubereitungen einsetzen lassen.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand eines Beispiels näher erläutert werden:

Beispiel 1

Herstellung von Cetiol® AB

Ein Gemisch von primären linearen Alkoholen mit einer Kettenlänge von 12 bis 15 Kohlenstoffatomen, das unter der Marke Neodol® 25 E von der Shell Chemical Company, Houston, Texas, im Handel ist, wird in einem molaren Überschuss von 25 % mit Benzoesäure umgesetzt. Hierzu werden Alkohol und Benzoesäure mit 0,1 Gew.-% Phosphor-(I)-Säure, bezogen auf die Menge der Benzoesäure, bei Raumtemperatur und unter Normaldruck vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren allmählich erhitzt. Wenn die Reaktionsmischung eine Temperatur von 170 °C erreicht hat, werden 0,05 Gew.-% Zinn-(II)-oxid, bezogen auf die Menge an eingesetzter Benzoesäure, zugefügt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren weiter auf eine Reaktionstemperatur von 220 °C erhitzt. Das während der Veresterung gebildete Wasser wird aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Die Reaktion wird bei 220 °C unter Normaldruck so lange fortgesetzt, bis der Restsäuregehalt in der Reaktionsmischung auf unter 5 % gesunken ist. Die Säurezahl der Reaktionsmischung liegt bei weniger als 25.

Nach Erreichen des Restsäuregehaltes von weniger als 5 % wird die Veresterungsreaktion unter Beibehaltung der Temperatur von etwa 220 °C unter Anlegen eines Vakuums von etwa 200 mbar fortgesetzt, bis ein Restsäuregehalt in der Reaktionsmischung von etwa 0,9 % erreicht ist.

Anschließend wird das Vakuum auf weniger als 10 mbar erhöht, um nicht abreagierten Alkohol aus der Reaktionsmischung abzutrennen. Im Verlauf der Abtrennung des Restalkohols sinkt die Säurezahl im Reaktor auf unter 0,3, und der Restsäuregehalt erreicht einen Wert von unter 0,065 %.

Nachdem der nicht umgesetzte Alkohol vollständig aus der Reaktionsmischung entfernt wurde, lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt sie mit Phosphorsäure, um den Katalysator aus der Reaktionsmischung auszufällen. Der gefällte Katalysator wird über eine Filterpresse abgetrennt.

Der erhaltene Benzoesäureester wird im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist wasserklar, besitzt eine niedrige Säurezahl und nur einen sehr schwachen Eigengeruch. Es ist unter der Marke Cetiol® AB von der Cognis Deutschland GmbH & Co. KG im Handel erhältlich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Benzoessäureesters durch Umsetzung einer Benzoessäure-Komponente, ausgewählt aus Benzoessäure oder einem Benzoessäureester, mit Alkohol in Gegenwart eines Katalysators,
dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Zinn-(II)-oxid in Kombination mit einer Phosphor-(I)-Verbindung eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphor-(I)-Verbindung Phosphor-(I)-Säure oder ein Salz derselben verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein Fettalkohol oder ein Hydroxyfettalkohol mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere 12 bis 15 Kohlenstoffatomen, oder ein Gemisch mehrerer dieser Alkohole umgesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein linearer primärer Alkohol umgesetzt wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein ethoxylierter und/oder propoxylierter Fettalkohol eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein Glykol eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol im Überschuss und insbesondere in einem mola-
ren Überschuss von 10 bis 30 % zur Benzoessäure-Komponente eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass als Benzoesäureester Benzoesäuremethylester eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Benzoesäure-Komponente mit Alkohol zunächst in einem ersten Schritt (A) bei Normaldruck unter Erwärmung erfolgt, dann in einem zweiten Schritt (B) unter reduziertem Druck bei erhöhter Temperatur fortgesetzt und anschließend in einem Schritt (C) unter Hochvakuum bei erhöhter Temperatur abgeschlossen wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass Benzoesäure-Komponente, Alkohol und Phosphor-(I)-Verbindung vorgelegt werden und zumindest ein Teil des Zinn-(II)-oxids in Schritt (A) nach Beginn der Erwärmung bei erhöhter Temperatur zugesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Schritt (A) bis zu einem Restgehalt der Benzoesäure-Komponente in der Reaktionsmischung von kleiner/gleich 5 % fortgesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (B) ein restlicher Anteil des Zinn-(II)-oxids zugesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Schritt (B) bis zu einem Restgehalt der Benzoesäure-Komponente von kleiner/gleich 1 % in der Reaktionsmischung fortgesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Schritt (C) fortgesetzt wird, bis ein Restgehalt der Benzoesäure-Komponente in der Reaktionsmischung von kleiner/gleich 0,1 % erreicht ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator nach Schritt (C) ausgefällt, insbesondere durch Zugabe von Phosphorsäure ausgefällt, und abfiltriert wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass das Zinn-(II)-oxid in einer Menge von 0,01 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,03 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Benzoesäure-Komponente, und die Phosphor-(I)-Verbindung in einer Menge von 0,02 bis 1 Gew.-%, besonders 0,07 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Benzoesäure-Komponente, eingesetzt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass 60 bis 95%, insbesondere 75 bis 90%, des Zinn-(II)-oxids in Schritt (A) und die restliche Menge in Schritt (B) zugesetzt werden.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 150 bis 290 °C, insbesondere bei 200 bis 240 °C, erfolgt.

Verfahren zur Herstellung eines Benzoessäureesters

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Benzoessäureesters durch Umsetzung einer Benzoessäure-Komponente, die aus Benzoessäure und einem Benzoessäureester ausgewählt ist, mit Alkohol in Gegenwart eines Katalysators. Als Katalysator wird Zinn-(II)-oxid in Kombination mit einer Phosphor-(I)-Verbindung, insbesondere Phosphor-(I)-Säure oder einem Salz derselben, eingesetzt. Das Verfahren eignet sich besonders zur Veresterung von Benzoessäure mit Fettalkoholen oder Hydroxyfettalkoholen. Die erhaltenen Produkte können als Komponenten in kosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden.
